DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv. 008512417 WPI Acc No: 1991-016501/199103 Hair care prod. comprises polymer contg. at least hydrophilic monomer and polymer also contains monomer with polysiloxane gp. and hydrophobic unit Patent Assignee: MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD (MITP); MITSUBISHI CHEM CORP (MITU); MITSUBISHI CHEM CO LTD (MITU) Inventor: HAYAMA K; KAWAGUCHI S; NARAZAKI K Number of Countries: 007 Number of Patents: 008 Patent Family: Week Date Applicat No Kind Kind Date Patent No Α 19900710 199103 19910116 EP 90307528 Α EP 408311 JP 89179811 19890712 199128 A JP 3128909 Α 19910531 19900706 199250 Α US 90549485 US 5166276 Α 19921124 199607 19900706 19960102 А US 90549485 US 5480634 US 92935032 19920825 Α 19931220 US 93170447 Α 199644 19900710 B1 19961002 EP 90307528 Α EP 408311 19900710 199650 Ε 19961107 DE 628742 Α DE 69028742 EP 90307528 Α 19900710 19900712 199848 JP 90184850 Α JP 2815684 В2 19981027 200028 19900711 KR 9010440 Α KR 148482 B1 19981102 Priority Applications (No Type Date): JP 89179811 A 19890712; JP 90184850 A 19900712 Cited Patents: A3...9137; EP 294515; FR 2296402; FR 2465236; NoSR.Pub; US 4693935; WO 8805060 Patent Details: Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes EP 408311 Designated States (Regional): DE FR GB IT 10 C08F-020/92 US 5166276 Α 10 A61K-007/075 Div ex application US 90549485 Α US 5480634 Cont of application US 92935032 Div ex patent US 5166276 B1 E 20 C08F-230/08 EP 408311 Designated States (Regional): DE FR GB IT C08F-230/08 Based on patent EP 408311 Ε DE 69028742 11 CO8F-290/06 Previous Publ. patent JP 3128909 JP 2815684 B2 KR 148482 A61K-007/06 В1 Abstract (Basic): EP 408311 A A polymer for use in hair-care prods. (I) comprises a copolymer (II) of: (A) 15-99.9 (15-99.5) wt.% hydrophilic ethylenically unsatd. monomer (III); (B) 0.1-85 (0.5-20) wt.% ethylenically unsatd. monomer incorporating a polysiloxane gp. (IV); and (C) 0-84.9 (0-84.5) wt.% hydrophobic unsatd. monomer (V). (IV) in (II) is one or more of the following monomers: (i), where D is radical polymerisable unsatd. gp. selected from vinyl, vinylalkylene, vinylhydroxyalkylene, or (meth)acryloxyloxyalkylene; R1 is H, phenyl, 1-10C alkyl, poly(oxy)alkylene the ends of which are substd. by ether or ester gps., polyalkylenepolyanine, fatty acid or polysiloxane; R2 is an R1 or D; m is 4-150; and n is 0-150. The sum of

m and n is within 150.

USE/ADVANTAGE - (II) allows (I) to provide hair with gloss and smooth feel without stickiness. (I) is easily washed without accumulation and (II) can readily be formulated into cosmetics. (15pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 408311 B

Use in a hair-care product of a copolymer comprising (a) a unit of a hydrophilic ethylenically unsaturated monomer in a quantity of 15 to 99.9% by weight; (b) a unit of an ethylenically unsaturated monomer having a polysiloxane group in a quantity of 0.1 to 85% by weight; and (c) a unit of a hydrophobic ethylenically unsaturated monomer in a quantity of 0 to 84.9% by weight.

(Dwg.0/0)

Abstract (Equivalent): US 5480634 A

A hair-care product for hair setting with improved combing, gloss and silkiness comprises a polymer dissolved in a solvent selected from the group consisting of water and an alcohol in a concentration of 0. 1 to 10% by weight, said polymer having a molecular weight in the range of 1,000 to 500,000 and being a copolymer comprising:

- (a) a unit of a hydrophilic ethylenically unsaturated monomer in a quantity of 15 to 59.5% by weight, said monomer being selected from the group consisting of nonionic monomers, anionic monomers, cationic monomers, and amphoteric monomers having an anionic nature and a cationic nature in one molecule, wherein the nonionic monomers are selected from the group consisting of acrylamide and methacrylamide, derivatives of acrylamide and methacrylamide, derivatives of acrylic and methacrylic acid, N-vinylpyrrolidone the anionic monomers are selected from the group consisting of acrylic and methacrylic acid, maleic acid, maleic anhydride, derivatives of acrylic and methacrylic acid and derivatives of acrylamide and methacrylamide, acrylates and methacrylates having a sulphonic acid group, and acrylates and methacrylates having phosphoric acid group; the cationic monomers are selected from the group consisting of derivatives of acrylic and methacrylic acid and derivatives of acrylamide and methacrylamide; and the amphoteric monomers are selected from the group consisting of derivatives of acrylic and methacrylic acid and derivatives of acrylamide and methacrylamide;
- (b) a unit of an ethylenically unsaturated monomer having a polysiloxane group, which comprises one or more of the monomers represented by the formula (I), wherein D, R1, R2, m and n have the following meanings, respectively:

D=an unsaturated group having radical polymerisability selected from the group consisting of a vinyl group, a vinylalkylene group, a vinylhydroxyalkylene group, an acryloyloxyalkylene group, methacryloyloxyalkylene group and a (meth)acryloyloxyhydroxyalkylene group formed by reacting (meth)acrylic acid and an epoxy group;

R1=hydrogen atom, a phenyl group, an alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, a polyalkylene group, a polyoxyalkylene group of which end has been substituted by an ether or ester group, a polyalkylenepolyamine group, a fatty acid group or a polysiloxane group, respectively;

R2=a hydrogen atom, a phenyl group, an alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, a polyalkylene group, a polyoxyalkylene group of which end has been substituted by an ether or ester group, a polyalkylenepolyamine group, a fatty acid group or a polysiloxane group, or an unsaturated group having radical polymerisability selected from the group consisting of a vinyl group, a vinylalkylene group, a vinylhydroxyalkylene group, an acryloyloxyalkylene group and a

methacryloyloxyalkylene group;

m=an integer from 4 to 150; and

n=an integer from 0 to 150, wherein the sum of m and n is within 150, in a quantity of 0.5 to 45% by weight;

(c) a unit of a hydrophobic ethylenically unsaturated monomer in a quantity of 40 to 84.5% by weight, said monomer being selected from the group consisting of alkyl (meth)acrylates having 1 to 24 a carbon atoms in the alkyl, hydrophobic (meth)acrylates and their derivatives selected from the group consisting of butoxyethyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, tetrahydrofurfuryl (meth)acrylate, ethyleneglycol di(meth)acrylate, 1,3-butyleneglycol di(meth)acrylate, diacetonacrylamide, aromatic unsaturated monomers, and vinyl esters, whereby hair with excellent brilliance and gloss and a smooth feeling can be provided.

Dwq.0/0

US 5166276 A

Copolymer comprises (a) 15-99.9 wt.% of anionic or cationic hydrophilic ethylenically-unsatd. monomer; (b) 0.1-85 wt.% of ethylenically-unsatd. monomer contg. polysiloxane gp.; and (c) 0-84-9 wt.% of hydrophobic ethylenically-unsatd. monomer.

Cpd. (c) is opt. satd. 1-24C alkyl methacrylate, butoxyethyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, tetrahydrofurfuryl (meth)acrylate, ethyleneglycol di(meth)acrylate, 1,3-butyleneglycol di(meth)acrylate, diacetoneacrylamide, aromatic unsatd. monomer, or vinyl ester.

USE - In hair care prods., imparting good brilliance and gloss, smooth feeling and good washability.

Dwg.0/0

Derwent Class: A14; A26; A96; D21

International Patent Class (Main): A61K-007/06; A61K-007/075; C08F-020/92; C08F-230/08; C08F-290/06

International Patent Class (Additional): C08F-030/08; C08F-299/08

19日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3−128909

®Int. Cl. ⁵

識別配号

庁内整理番号

43公開 平成3年(1991)5月31日

C 08 F 299/08 A 61 K 7/06 MRY

7445-4 J 6737-4 C

審査請求 未請求 請求項の数 14 (全13頁)

②発明の名称 毛髪化粧料用ポリマー

②特 願 平2-184850

22出 願 平2(1990)7月12日

合研究所内

⑩発明者 奈良崎 幹二 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総

合研究所内

@発 明 者 川 口 重 與 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総

合研究所内

⑪出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑩代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

卯 和 电

1. 発明の名称

毛髪化粧料用ポリマー

2. 特許請求の範囲

1. (a) 靱水性不飽和単量体単位: 15~99.9重量%、(b) ポリンロキサン基含行不飽和甲量体単位: 0.1~85重量%、(c) 疎水性不飽和甲量体単位: 0~84.9重量%・からなる共量合体からなる毛髪化粧料用ポリマー。

2. ポリシロキサン法含有不飽和甲量体単位 (b)が、下記一般式(I)で示される単量体の 1種または2種以上の混合物よりなる、請求項1 記載の毛髪化粧料用ポリマー。

式中、D、R $_1$ 、R $_2$ 、m、及びnは、それぞれ下記の意味を持つ。

Dービニル基、ビニルアルキレン基、ビニルヒドロキシアルキレン基、アクリロイルオキシアルキレン基およびメタクリロイルオキシアルキレン 基からなる群から遠ばれたラジカル重合性を有する不飽和基

R₁ーそれぞれ、水染原子、フェニル基、炭素数1~10のアルキル基、ポリオキシアルキレン

広、末端がエーテルまたはエステル置換されたポリオキシアルキレン基、ポリアルキレンポリアミン基、脂肪酸基、またはポリシロキサン基

R2=水紫原子、フェニルは、炭紫数1~10 のアルキルは、ポリオキシアルキレンは、末端がエーテルまたはエステル置換されたポリオキシアルキレンは、ポリアルキレンポリアミンは、脂肪酸は、またはポリシロキサンは、あるいはビニルは、ビニルアルキレンは、ビニルヒドロキシアルキレンは、アクリロイルオキシアルキレンはからなる群から遊ばれたラジカル重合性を有する不能和甚 m=4~150の整数

n=0~150の整数

(但し、mとnとの和は150以内である)

3. ポリシロキサン基合行不飽和印量体単位 (b)が、下記一般式(II)~(IV)で示される 単量体の1種、または2種以上の混合物よりなる、 請求項1記載の毛髪化粧料用ポリマー。

- 3 -

する両性の不飽和単盘体よりなる、 前求項1 記載 の毛製化粧料用ポリマー。

- 8. 親水性不飽和単量体単位が、ノニオン性、 アニオン性、カチオン性、または同一分子中にア ニオン性およびカチオン性の両イオン性を行する 両性の不飽和単量体の2種以上の混合物よりなる、 精求項1記載の毛髪化粧料用ポリマー。
- 9. (a) ノニオン性、アニオン性、または同一分子中にアニオン性およびカチオン性の両イオン性を行する両性の親水性不飽和単量体単位の〕 種または2 稲以上の混合物: 20~59.5 重量%、(b) ポリシロキサン基含有不飽和単量体単位: 0.5~40重量%、(c) 疎水性不飽和単量体単位: 40~79.5 重量%からなる、毛髪をセットするに適した、請求項1記載の毛髪化粧料用ポリマー。
- 10. (a) カチオン性およびアニオン性の 2種の親水性不飽和単量体単位混合物:20~ 59.5重量%、(b) ポリシロキサン基合行不 飽和単量体単位:0.5~40重量%、(c) 疎

式中、R3~R5及びp、qは、それぞれ各式 間に於て独立に下記の意味を持つ。

Ra=水素原子、又はメチル基

R₄ - 炭素数1~4のアルキレン基

R₅ = 炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、またはフェニル基

p = 1以上の整数

a = 1以上の整数

(但し、pとqとの和は150以内である)

- 4. 親水性不飽和単量体単位が、ノニオン性 の不飽和単量体よりなる、請求項1記載の毛髪化 粧料用ポリマー。
- 5. 親水性不飽和単量体単位が、アニオン性 不飽和単量体よりなる、請求項1記載の毛髪化粧 料用ポリマー。
- 6. 親水性不飽和単量体単位が、カチオン性 不飽和単量体よりなる、請求項1記載の毛髪化粧 料用ポリマー。
- 7. 親水性不飽和単量体単位が、同一分子中 にアニオン性およびカチオン性の両イオン性を有

- 4 -

水性不飽和甲量体単位:40~79.5重量%からなる共重合体からなる、毛髪をセットするに適した、請求項1記載の毛髪化粧料用ポリマー。但し、カチオン性の親水性不飽和甲量体単位/アニオン性の親水性不飽和甲量体の重量比は1/9~9/1である。

- 11. (a) カチオン性の 観水性不飽和単量体単位:15~54.5重量%、(b) ポリシロキサン基含有不飽和単量体単位:0.5~45重量%、(c) 疎水性不飽和単量体単位:40~ 84.5重量%からなる共重合体からなる、毛髪をセットするに適した、請求項1記載の毛髪化粧料用ポリマー。
- 12. (a) 靱水性不飽和単量体単位:15~99.5 重量%、(b) ポリシロキサン基含有不飽和単量体単位:0.5~20重量%、(c) 疎水性不飽和単量体単位:0~84.5 重量%からなる共重合体からなる、毛髪をセットするに適した、精水項1記載の毛髪化粧料用ポリマー。
 - 13. (a) カチオン性の親水性不飽和単量

体単位、または同一分子中にアニオン性およびカチオン性の両イオン性を行する両性の親水性不飽和単量体単位:30~99.5重量%、(b)ポリシロキサン基合育不飽和単量体単位:0.5~70重量%、(c)疎水性不飽和単量体単位:0.5~70重量%、(c)疎水性不飽和単量体単位:0~69.5重量%からなる共重合体からなる、毛髪化粧料料へのコンディショニング成分として添加使用するに適した、請求項1記載の毛髪化粧料用ポリマー。

14. (a) カチオン性単量体と、アニオン 性単量体との組合せ、あるいはカチオン性単量体 と同一分子中にアニオン性およびカチオン性の両 イオン性を有する両性の単量体との組合せである 親水性不飽和単量体単位:30~99.5重量%、 (b) ポリシロキサン基含行不飽和単量体単位: 0.5~70重量%、(c) 疎水性不飽和単量体 単位:0~69.5重量%からなる共重合体から なる、毛髪化粧料料へのコンディショニング成分 として添加使用するに適した、請求項1記載の毛 髪化粧料用ポリマー。但し、カチオン性の親水性

- 7 -

又はエタノール系の毛髪化粧料には、毛髪に光沢や艶、及びなめらかさを与えることを目的として、シリコーン系化合物、エステル系化合物、炭化水 紫系化合物等の油性成分を乳化、可溶化、又は溶 解して用いられてきた。特にシリコーン系化合物 はその優れた特性から、近年広く用いられている。

不飽和単量体単位/アニオン性、または同一分子中にアニオン性、およびカチオン性の両イオン性を行する両性の親水性不飽和単量体単位の重量比は1/9~9/1である。

3. 発明の詳細な説明

(発明の背景)

<産業上の利用分野>

本発明は、毛髪化粧料に配合するに適した新規ポリマーに関する。さらに詳しくは、本発明は、毛髪に優れた光沢と跨、及び沿らかな感触を賦与し、優れた洗髪性を有するポリシロキサン基が導入された親水性不飽和単量体を必須構成成分とするポリマーに関する。本発明のポリマーは、毛髪の形状保持(セット)、又は、毛髪に柔軟性、光沢、備通り性、損毛の修復、まとまり場合等のコンディショニング機能を与える目的で使用される。<

・従来の技術>

従来、シャンプー、リンス、トリートメント、 セット剤、パーマネントウェーブ被等の水及び/

- 8 -

63-275515号公報)、 (の高分子量のポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を使用した毛髪化粧料 (特開昭63-243019号公報) 等がある。

しかし、シリコーンオイル系及びエーテル変性シリコーンの場合、毛髪化粧料に多量に添加したり、消費者が長期間使用したりすると、毛髪がべとついたり、シリコーンが毛髪から手や衣服へ逆転移する等の問題があり、エマルジョンの場合は 登駅用樹脂や添加物等との相溶性に問めがあることなどから、配合上の制約が多くて、広範囲の毛髪化粧料に適用できない問題がある。

又、ポリエーテル基等の観水基を持たないシリコーン系化合物は、通常の洗髪では除去しにくいため、これを配合した製品を消費者が長期間使用したりすると毛髪が線水性となり染毛やパーマ等の数、開脳を生じることがあった。

(発明の概要)

<発明が解決しようとする課題>

本発明は、前紀四期を解決し、べとつくことなく毛髪に優れた光沢と饒、及びなめらかな感触を 賦与し、長期間繰り返し使用しても蓄積すること がなく、化粧料への配合上の問題のない新規な毛 髪化粧料用ポリマーを提供することにある。

<練題を解決するための手段>

本発明による毛製化粧料用ポリマーは、(a) 親水性不飽和単量体単位: 15~99.9重量 %、(b)ポリシロキサン基合有不飽和単量体単位: 0.1~85重量%、(c)疎水性不飽和 単量体単位: 0~84.9重量%からなる児童 合体からなるものである。

本発明に於いては、(b)ポリシロキサン基合 有不飽和単量体を(a)親水性不飽和単量体、お よび必要に応じて(c) 疎水性不飽和単量体と共 近合することにより、従来のシリコーン系化合物 の有する欠点、すなわち多量添加時ないし長期使 用時のべとつきや逆転移を解決し(主として(b)

- 11 -

100g水(25℃)以上のものが好ましい。

そのような川量体のうち、カチオン性不飽和川 量体の具体例を挙げれば、例えば、(イ) アク リル酸ないしメタクリル酸(以下(メタ)アクリ ル酸という)の誘導体である、(メタ)アクリロ イルオキシヒドロキンプロビルトリメチルアンモ ニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシ ヒドロキンプロピルトリエチルアンモ セドロキンプロピルトリエチルアン マイド等の(メタ)アクリルなと マイド等の(メタ)アクリルなと アイド等の(メタ)アクリルなと マイド等の(メタ)アクリルなと である。

(ロ) ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノブロビル (メタ) アクリレート等、またはジメチルアミノブロビル (メク) アクリリルアミド等の、 (メタ) アクリル酸または (メタ) アクリルでミンスのアミンスの体または (メタ) アクリルアミンスの体

による)、さらに洗髪時に容易に除去することが 出来るようになった(主として(a)による)。 また(a) 親水性不飽和単量体成分、(c) 疎水 性不飽和単量体成分、及びその比率を選ぶことに より、毛髪化粧料への配合上の制約がなくなった。

(発明の具体的説明)

(1) ポリマー

<不飽和単量体>

本発明に於ける毛製化粧料用ポリマーは、必須 単量体2種((a) 親水性不飽和単量体、及び (b) ポリシロキサン基含有不飽和単量体)、及 び任意単量体1種((c) 疎水性不飽和単量体) を共重合して得られる。これらの単量体は、それ ぞれ各群内で併用することが出来る。

< 親水性不飽和単量体 (a) >

(a) 成分の親水性不飽和単点体は、カチオン性、アニオン性、ノニオン性、または同一分子中にアニオン及びカチオン両イオン性を育する両性のラジカル重合性を育する親水性の不飽和単量体であって、一般に、水に対する溶解度が10g/

- 12 -

(ハ) 前述の (メタ) アクリル酸のアミン誘導体、および (メタ) アクリルアミドのアミン誘導体の(I) 塩酸、乳酸等の酸による中和物、(II) 塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、沃化エチル等のハロゲン化アルキルによる変性物、(III) モノクロロ酢酸エチル、モノクロロプロピオン酸メチル等のハロゲン化脂肪酸エステルによる変性物、(IV)ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等のジアルキル硫酸による変性物、等が挙げられる。

更に、カチオン性不飽和単量体には、ジアリル ジメチルアンモニウムクロライド等のアリル化合 物のアミン誘導体がある。

これらのカチオン性不飽和単量体は、上述の単 量体の形で共重合に供することもできるが、また 別法としてその前躯体の形で共重合させ、次にい わゆる変性化剤でカチオン化することもできる。 具体的には、たとえば、前駆体であるジメチルア ミノエチル(メタ)アクリレートの形で火重合に 低し、次に変性化剤(塩酸、モノクロロ酢酸エチ ル、ジメチル硫酸等)を加えてカチオン化するこ とも可能である。

これらアニオン性不飽和単量体は、酸のまま若 しくは部分中和または完全中和して使用すること ができ、あるいは酸のまま共量合に低してから部 分中和または完全中和することもできる。中和に 使用する塩基物として具体例を挙げれば、例えば、

- 15 -

(メタ) アクリルアミドのアミン誘導体たとえば ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレートおよ びジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミ ドのモノクロロ酢酸のアミノメチルプロパノール 塩、モノクロロ酢酸のトリエタノールアミン塩 モノクロロ酢酸カリウム、モノブロモプロピオン 酸ナトリウム等のハロゲン化脂肪酸塩による変性 物、およびプロパンサルトンによる変性物等があ る。

これらの両性不飽和単量体は、前述のカチオン 性不飽和単量体と同様に、上述の単量体の形で共 重合に供することもできるが、また別法としてそ の前駆体の形で共重合させ、次にいわゆる変性化 剤で両性化することもできる。また両性化により 副成する塩は、単量体段階、又は共重合・両性化 動または後の段階で必要に応じて沪過、イオン交 換等により除去することが可能である。これらの 技術については特別的56-92809サ公報に 詳細に述べられている。

親水性不飽和甲量体の使用量は、全甲量体に対

水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノ・、ジ・、若しくはトリエタノールアミン、トリエチルアミン、モルホリン、アミノメチルブロパノール、アミノエチルブロパンジオール等のアミン化合物等がある。

ノニオン性不飽和甲量休の具体例を挙げれば、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシボリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシボリ(エチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ドキシボリコールジ(メタ)アクリレート、N・ポリアルキレンオキン(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸または「メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸または「メタ)アクリルアミドなの影響される単量体およびアクリルアミド、N・ビニルビロリドン等がある。

耐性不飽和単量体の具体例を挙げれば、例えば、 前述の(メタ)アクリル酸のアミン誘導体および

-16-

して15~99、9重量%である。15重量%未 調では、得られる共重合体は水及び/又はエタノ ール系溶媒に難溶となり、また洗髪の際に洗浄除 去が困難となる等の問題がある。上限は99、9 重量%であって、用途に応じて任意に選択できる。 すなわちセットポリマーとして本発明樹脂を使川 する場合は一般に15~59、5重量%、コンディショニング機能の発揮を目的として添加使用す る場合は一般に30~99、5重量%、が好まし

<ポリシロキサン基含有不飽和単量体 (b) >

(b) 成分のポリシロキサン基合有不飽和単量体は、分子中に少なくとも一つのラジカル量合性を行する不飽和基とポリシロキサン基

ある。

異体的には、下記一般式 (1) で示される化合物が例示される。

式中、D、R $_1$ 、R $_2$ 、m、及びnは、それぞれ下記の意味を持つ。

D=ビニル基、ビニルアルキレン基、ビニルヒドロキシアルキレン基、アクリロイルオキシアルキレン基、またはメタクリロイルオキシアルキレン基である、ラジカル低合性を有する不飽和甚

R₁ = それぞれ、水素原子、フェニル茲、炭素数1~10のアルキル茲、ポリオキシアルキレン茲、未端がエーテルまたはエステル図換されたポリオキシアルキレン茲、ポリアルキレンポリアミン茲、脂肪酸茲、またはポリシロキサン茲

R2=水業原子、フェニル基、炭素数1~10のアルキル基、ポリオキシアルキレン基、末端がエーテルまたはエステル置換されたポリオキシアルキレン基、ポリアルキレンボリアミン基、脂肪酸基、またはポリシロキサン基、あるいはビニル

- 19 -

一般式(II)

一般式(皿)

一般式(Ⅳ)

甚、ビニルアルキレン基、ビニルヒドロキシアルキレン基、アクリロイルオキシアルキレン基、またはメタクリロイルオキシアルキレン基であるラジカル取合性を育する不飽和基

m-4~150の整数

n = 0 ~ 1 5 0 の整数

(但し、mとnとの和は150以内である)

上記一般式(I)に於て、mとnとの和は4~150であることが好ましい。4未満では共重合して得られるポリマーに、シリコーン系化合物の有する長所を発揮させることができない。また、150を超えると(a)及び(c)成分の不飽和単量体との共重合性が低下するため好ましくない。

ポリシロキサン基含有不飽和単量体の具体例を 挙げれば、例えば、下記一般式(Π) \sim (N) で 示される不飽和単量体がある。

- 20 -

式中、R3~R6及びp、qは、それぞれ各式 間に於て独立に下記の意味を持つ。

R3=水素原子、又はメチル茲

 $R_A =$ 炭素数 $1 \sim 4$ のアルキレン芸

R₅ = 炭素数1~10のアルキル茲、またはフェニル茲

p = 1以上の整数

q = 1以上の整数

(但し、pとqとの和は150以内である)
一般式(Ⅱ)で示される不飽和単量体は市販品
(チッソ(辨製)として入手でき、例えば商品名
FM0711(前記一般式(Ⅱ)に於て、p=
10、R3=メチル基、後記の製造例に於てポリシロキ
サンFM0711と記す)、FM0721(前記一般式(Ⅱ)に於て、p=60、R3=メチル基、後記の製造例に於てポリシロキサンFM0721と記す)、
R4=プロピレン基、R5=メチル基、後記の製造例に於てポリシロキサンFM0721と記す)、
FM0725(前記一般式(Ⅱ)に於て、p=
130、R3=メチル基、R4=プロピレン基、

R₅ = メチル基。後記の製造例に於てポリシロキサンFM()725と記す)等が、この単量体に担当する。

一般式 (II) で示される甲量体は、例えば両米 端シラノールポリシロキサンと (メタ) アクリロ イルオキシアルキレン (炭素数1~4) ジ (アル キル (炭素数1~4) 又はフェニル) ハロシラン との反応により容易に得ることができる。

上記一般式(目)~(N)で示されるポリシロキサン基を含有する不飽和単量体は、上述の単量体の形で共産合に供することもできるが、また別法としてその前駆体の形で共産合させ、次にポリシロキサン基を付加することもできる。具体的に

- 23 -

に優れた光沢と艶、及び滑らかな感触を賦与することが出来ない。85重量%を超えると、化粧料へ配合した場合問題を生じ、又長期間繰り返し使用した場合に問題を生じることとなる。

前記一般式(I)に於て、その単量体が単官能でmとnとの和が80以上であると、その単量体は共重合性が低下してくるので、R2がビニル基、アクリロイルオキシ基である二官能性単量体を、単官能性単量体をはは必めなる。

< 疏水性不飽和単量体 (c) >

(c)成分の疎水性不飽和単量体は、得られる 共重合体に疎水性、およびフィルムの強度、硬度、 および柔軟等を賦与する目的で必要に応じて使用 する疎水性のラジカル重合性を有する不飽和単量 体であって、一般に、水に対する溶解度が10g /100g水(25℃)未満であるものが好まし

様水性不飽和単量体の具体例を挙げれば、例えば、(イ) メチル (メタ) アクリレート、アリ

は、たとえば、(メタ)アクリル酸の形で共重合に供し、次に末端エポキン基ポリシロキサン(例えば、下記構造式(1)で示される化合物。この化合物を後記製造例に於てポリシロキサンFM0521と記す)と反応させることによりポリシロキサン基を導入することができる。また、(メタ)アクリロイルオキシアルキレンジアルキレンランの形で共重合に供し、次に下来端シリールポリシロキサンを加えて反応させることにより、ポリシロキサン基を導入することもできる。

構造式(1)

このポリシロキサン芸含有不飽和爪量体(b)の共面合量は、全爪量体に対して 0.1~85 m 量%であり、好ましくは 0.5~70 重量%であ り、より好ましくは、0.5~20 重量%である。 0.1 重量%米減では、得られる共重合体は毛軽

- 24 -

ル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、オレイル (メタ) アクリレート、オレイル (メタ) アクリレート、ベヘニル (メタ) アクリレート (メタ) アクリレート、(メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1.3・ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1.3・ブチレングリコールジ (メタ) アクリルス誘導体、(ハ) スチレン、クロスチレン、ビニルトルエン等の芳香系不飽和単量体、(二) 酢酸ビニル等のビニルエステル、等があ

この疎水性不飽和川量体の重合量は、全川量体に対して0~84.9重量%であって、必須成分ではない。84.9重量%超過では、得られる共重合体は水及び/又はエタノール系溶媒に難溶と

なり、また洗髪の際に洗浄除去が困難となる等の問題がある。上限は84.9重量%であって、用途に応じて任意に選択できるが、セットポリマーとして本発明樹脂を使用する場合は一般に40~84.5重量%、コンディショニング機能の発揮を目的として添加使用する場合は一般に0~69.5重量%が好ましい。

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、 アリル(メタ)アクリレート等の二官能性不飽和 単量体を使用する場合、その使用量は、全単量体 に対して2重量%以下とすることが好ましい。

<共重合体の形成>

不飽和単量体の共重合は、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知のラジカ ル重合法により実施できる。

好ましい重合法は溶液重合法であり、各単量体 を溶媒に溶解し、重合開始剤を添加し、窒素気流 下に加熱機律することからなる方法によって行な う。

溶媒は水、及びメタノール、エタノール、イソ

- 27 -

れる共重合体ポリマーの分子量は、1,000~500,000の範囲であることが好ましい。

共取合体ポリマー溶液の溶媒を除去すれば共重合体ポリマーを開体として取り出すこともでき、得られた固体ポリマーを任意の溶媒で希釈することにより共重合体ポリマー溶液を得て使用することもできる。又、得られる共重合体ポリマー及びその溶液は2種以上を混合使用してもよい。

[1] ポリマーの使用/毛製化粧料

この様にして得られる比低合体ポリマーは、毛 髪化粧料用ポリマーとして、公知のシャンプー、 リンス、トリートメント、セット剤、パーマネン、 トウェーブ被等の組成物中に、O. 1~10重量 %の割合で添加使用することが好ましい。添加使 用される毛髪化粧料は、液体、クリーム、エマル ジョン、ゲル等、如何なる形状でもよい。又、洗 来使用されている公知の天然系ポリマー、天然系 変性ポリマー、合成系ポリマーと併用使用しても よい。

本苑明のポリマーが使用される毛製化粧料料と

プロパノル、エチレングリコール、及びプチルセロソルブ等のアルコール類が好ましく、义これら溶媒は混合使用してもよい。重合開始制は過酸化ベンソイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物、アソビスイソブチロニトリル等のアソ化合物が好ましい。

単量体はその全種類及び全量を重合当初から存在させるのが普通であるが、単量体の種類及び (又は)量に関して分割添加を行なうこともできる。溶媒使用量は、生成共重合体溶液のポリマー 適度が10~65重量%となるようなものである ことが好ましい。単量体の仕込量は生成共重合体 の組成が所定値となるように共重合性、重合率等 を考慮して決めればよい。重合率100%の場合 は単量体仕込組成は共重合体組成と同じであることはいうまでもない。

共重合体ポリマーの分子量は、重合温度、重合開始剤の種類及び量、添加方法、溶媒使用量、連鎖移動剤等の重合条件を適宜選択することにより 任意のレベルとすることができる。一般に、得ら

- 28 -

しては、毛髪の形状を保持すること(セット)を目的とするものとして、エアソールへアスプレー、ポンプ式へアスプレー、フォーム状へアスプレー、ヘアミスト、セットローション、ヘアスタイリングジェル、ヘアリキッド、ヘアクリーム、ペアオイル等のセット剤および毛髪に柔軟性、光沢、樹どおり性、損毛の修復、まとまり島さ等のして添加さりョニング機能を与えることを目的として添加されるものとして、シャンプー、リンス、トリートメント液、パーマネントウェーブ被等がある。

次に本発明の毛髪化粧料用ポリマーに関し、各 毛髪化粧料における各構成単量体の最適量、および各毛髪化粧料での使用例につき、より詳細に説明すれば、下記の通りである。

1) セット商品に使用する場合

このセット商品とはエアソールへアスプレー、 ポンプ式へアスプレー、フォーム状へアスプレー、 ヘアミスト、セットローション、ヘアスタイリン グシェル、ヘアリキッド、ヘアクリーム、ヘアー オイル等の、水および/またはエタノール、イソ プロパノール等のアルコール制を溶媒とする公知 . の整髪料を含むが、本発明ポリマーを慣用のアニオン性、ノニオン性、および両性の公知のセット 用ポリマー、およびポリシロキサン系ポリマーに 一部または全部代替して使用する。

また、前述の公知のポリマー、油脂類、保湿剤、 可溶化剤、乳化剤、増粘剤、乳濁剤、殺菌剤、香 料等の公知の添加剤を併用使用してもよい。

この場合の、本発明ポリマーを構成する構成単 量体の好ましい範囲は、

(a) 親水性不飽和単量体単位:15~59.5 電景%、

(b) ポリシロキサン基含有不飽和単量体単位: 0.5~45重量%、

(c) 練水性不飽和単量体単位:40~84.5 重量%である。

(a) の親水性不飽和爪量体爪位のイオン性が、 ノニオン性、アニオン性、同一分子中にカチオン 性およびアニオン性の両イオン性を行する両性、 またはカチオン性爪位およびアニオン性爪位の混

- 31 -

本危明ポリマーのコンディショニング機能の使用を目的として添加使用する場合、添加使用する場合、添加使用する場合、添加使用するようと、リンス、パーマネント被等の、溶媒が水および/またはエタカール、イソプロパノール等のアルコール類である、溶媒が水またはヘアートリートメント等の、解が水および(または)エタノール、イソプロのアルコール類、またはアルコール類および/または沸点50℃~300℃である炭化水紫類からなる毛髪化粧料がある。

本発明ポリマーを添加使用する毛髪化粧料が (ア)シャンブーの場合、公知のアニオン性、両 性、又はノニオン性の界面活性剤基材に添加使用 する。増泡剤、増粘剤、ハドロトローブ、乳調剤、 コンディショニング剤、殺菌剤、否料等の公知の 添加剤を併用使用してよい。 (イ)リンスの場合 は、公知のカチオン性の界面活性剤基剤に添加使 用する。油脂類、カチオン性、および両性のポリ マー、保湿剤、可溶化剤、乳化剤、増粘剤、乳濃 合物からなることによる両性の場合、各務成単位の特に好ましい範囲は(a)親水性不飽和単量体単位:20~59.5重量%、(b)ポリシロキサン基含有不飽和単量体単位:0.5~40重量%、(c) 疎水性不飽和単量体単位:40~

(a)の親水性不飽和単量体単位のイオン性がカチオン性の場合、各構成単位の特に好ましい範囲は(a) 親水性不飽和単量体単位15~54.5重量%、(b)ポリシロキサン基含有不飽和単量体単位:0.5~45重量%、(c) 疎水性不飽和単量体単位:40~84.5重量%である。

尚、上述のカチオン性単位、およびアニオン性 単位の混合物からなることによる両性の場合、その重量比(カチオン性不飽和単量体単位/アニオン性不飽和単量体単位/アニオン性不飽和単量体単位)は、1/9~9/1であることが好ましい。

2) コンディショニング機能賦与の為添加使用する場合

- 32 -

利、教育制、発毛利、 の公知の添加利を併 の公知の添加利の添加利の添加利の添加利の添加利の のは、 のののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 のののでは、 ののでは、 のので

この場合の、本苑明ポリマーを構成する構成単 量体のうち(a) 親水性不飽和単量体単位の好ま しいイオン性としては、カチオン性、または同一 分子中にカチオン性およびアニオン性の両イオン 性を行する両性、またはカチオン性単位およびア ニオン性単位の場合物からなることによる両性であることが好ましく、これら親水性不飽和単量体は単独使用着しくは併用使用する事が出来る。但し、カチオン性の親水性不飽和単量体単位/アニオン性、または同一分子中にアニオン性およびカチオン性の両イオン性を有する両性の親水性不飽和単量体単位の重量比は1/9~9/1である。

本発明ポリマーを構成する構成単量体の好ましい範囲は、(a) 親水性不飽和単量体単位:30~99.5重量%、(b) ポリシロキサン基含有不飽和単量体単位:0.5~70重量%、(c) 棘水性不飽和単量体単位:0~69.5である。

(皿) 实験例

下記の製造例及び処方例は、本免明をさらに具体的に説明するためのものである。本発明は、これらによって限定されるものではない。尚、製造例中の部及び%は重量基準で表わす。また、処方例中の部及び%は有効成分換算した重量基準で表わす。

- 35 -

200部を入れ、アソビスイソブチロニトリル: 1部を加えて、窒素気流下80℃で遠流加熱して 6時間重合を行なう。

次に、ジメチルアミノエチルメタクリレートと 等モルのジメチル磷酸の50%無水エタノール溶 被を満下ロートにて五つロフラスコに満下し、更 に窒素気流下80℃で還流加熱して6時間カチオ ン化反応を行なう。得られたポリマーを「P-2」 とする。尚、得られたポリマーの平均分子量は 25、000であった。

<製造例3>

製造例1と同様の五つ口フラスコにジエチルアミノエチルメタクリレート:85部、ラウリルメタクリレート:11部、ポリシロキサンFM0725:3部、ポリシロキサンFP-2231:1部、及び無水エタノール:67部を入れ、窓密気流下80℃で還流加熱し、アゾピスイソブチロニトリル:0.6部をエタノール:33部に溶解した溶液を3時間かけて減下ロートで五つ口フラスコに流下し、次にアゾピスイソブチロニトリル:

< 製造例1 >

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素置換用 ガラス管、及び微神装置を取り付けた五つロフラ スコにジメチルアミノエチルメタクリレート: 70部、N・ビニルピロリドン:25部、ポリシ ロキサンFM0721:5部、及び無水エタノー ル:150部を入れ、アゾビスイソブチロニトリ ル:0.6部を加えて、窒素気流下80℃で還流 加熱して8時間重合を行なう。

次に、ジメチルアミノエチルメタクリレートと 等モルのプロパンサルトンの50%無水エタノー ル溶液を滴下ロートにて五つロフラスコに滴下し、 更に窒素気流下80℃で退流加熱して6時間両性 化反応を行なう。得られたポリマーを「P-1」 とする。尚、得られたポリマーの平均分子量は 170,000であった。

< 製造例2 >

製造例1と同様の五つロフラスコにジメチルアミノエチルメタクリレート:30部、ポリシロキサンFM0711:70部、及び無水エタノール:

- 3.6 -

①. 3部を加えて窒素気流下80℃で返流加熱して更に6時間重合を行なう。

次に、ジエチルアミノエチルメタクリレートと等モルのモノクロロ酢酸のアミノメチルプロパノール中和物の40%無水エタノール溶液を滴下ロートにて五つロフラスコに滴下し、更に窒素気流下80℃で還流加熱して6時間両性化反応を行なう。

次に、純水を滴下ロートにて五つロフラスコに 滴下しつつエタノールを加熱留去し、ポリマーの 水溶液を得る。得られたポリマーを「P-3」と する。尚、得られたポリマーの平均分子量は 300,000であった。

< 製造例4 >

製造例1と同様の五つロフラスコにジメチルアミノエチルメタクリレート:40部、 し・ブチルメタクリレート:35部、トリデシルメタクリレート:24部、ポリシロキサンFM0721:1部、無水エタノール:150部を入れ、アゾビスイソプチロニトリル:0.6部を加えて、窒素

気流下80℃で退流加熱して8時間重合を行なう。 次に、ジメチルアミノエチルメタクリレートと 等モルのモノクロロ酢酸の水酸化カリウム中和物 の40%無水エタノール懸瀾液を減下ロートにて 五つ口フラスコに滴下し、災に窒素気流下80℃

得られた粘糊懸濁液から加圧沪過機にて懸濁物 (KC1)を沪過する。

で還流加熱して12時間両性化反応を行なう。

総液を再生済みカチオン交換樹脂(「ダイヤイオンPK-220」再生後、系を無水エタノールで置換したもの)を光填したカラムに通し、次に再生済みアニオン交換樹脂(「ダイヤイオンPA-416」再生後、系を無水エタノールで置換したもの)を光填したカラムに通す。この様にして行られたポリマーを「P-4」とする。尚、行られたポリマーの平均分子量は60,000であった。

<製造例5>

製造例1と同様の丘つ口フラスコにN・ビニル ピロリドン:70部、ポリシロキサンFM

- 39 -

れたポリマーの平均分子量は120,000であった。

<製造例7>

製造例1と同様の五つロフラスコにメタクリル 酸: 45部、メチルメタクリレート: 10部、 iso・プチルメタクリレート: 30部、パルミ チルメタクリレート: 15部、及びトルエン: 150部を入れ、過酸化ペンゾイル: 0.6部を 加えて、空業気流下80℃で還流加熱して6時間 低合を行なう。

次に、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド: 1部を添加し、ポリシロキサンFM 0521:5部を滴下ロートにて五つロフラスコに液下し、窒素気流下80℃で退流加熱して6時間付加反応を行なう。

得られたトルエン溶液のトルエンを加熱留去して前駆体ポリマーを固形物として得る。このポリマーを40%濃度となるように5%含水エタノールに溶解する。

次に、冷却下、残存している酸の等モルの70

0721:30部、及び無水エクノール:100 部を入れ、アソビスイソプチロニトリル:0.6 部を加えて、窒素気流下80℃で還流加熱して8 時間重合を行なう。

得られたポリマーを「P-5」とする。尚、得られたポリマーの平均分子量は150,000であった。

< 製造例6 >

製造例1と間様の五つロフラスコにアクリル酸:
15部、メタクリル酸:5部、メチルアクリレート:10部、ブチルメタクリレート:40部、ラウリルメタクリレート:25部、ポリシロキサンFM0721:5部、及び無水エタノール:
150部を入れ、過酸化ペンゾイル:0.6部を加えて、窒素気流下80℃で還流加熱して6時間

次に、冷却下、酸の等モルの85%に対応するトリエタノールアミンの50%無水エタノール溶液を満下ロートにて五つロフラスコに滴下する。 得られたポリマーを「P-6」とする。尚、得ら

- 40 -

%に対応するアミノメチルプロパノールの50% エタノール (5%含水) 溶液を滴下ロートにて五 つ口フラスコに減下する。 得られたポリマーを 「P-7」とする。 尚、得られたポリマーの平均 分子量は90、000であった。

<処方例1>

次のシャンプー組成物を調製した。

ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム(3EO)	16%
ラウロイルジエタノールアミド	2%
[P-1]	1. 5%
香 料	0. 2%
防腐劑	0.1%
色 紫	微量
粒 水	バランス

100%

この組成物をシャンプーに使用するとき、洗髪 後の毛髪は容易に櫛通しをすることができ、乾燥 後の毛髪は優れた光沢と艶を有し、なめらかな感 触で容易に櫛通しをすることができた。

また、シャンプーを繰り返しても、べとつき等 の悪い影響は出なかった。

<処方例2>

次のシャンプー組成物を凋裂した。

和 水	バランス
fP-3J	1. 5%
ラウロイルジエタノールアミド	2%
ラウリル硫酸ナトリウム	8%
ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム(3I;0)	1 0 %

100%

この組成物をシャンプーに使用するとき、処方 例1と間様の優れた結果が得られた。。

< 処方例3 >

次のシャンプー組成物を調製した。

ヤシ油脂肪酸ジメチルアミノスルホベタイン	10%
ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム(3EO)	5%

[P-5]

0. 5%

バランス ナカカメチ ルシクロテトラシロキサン

100%

この組成物をシャンプーに使用するとき、処方 例1と同様の優れた結果が得られた。

- 43 -

この組成物を毛髪に塗布使用するとき、毛髪は 優れた光沢と艶を有し、毛袋になめらかな風触を 与えた。また、このヘアオイル組成物の塗布使用 と洗髮を繰り返した場合、べとつき、蓄積等によ る違和感等の悪い影響は出なかった。

<処方例6>

次の希釈原液をスプレー街に入れ、液化石油ガ スを光填することにより、ヘアスプレー組成物を 調製した。

希积原液

[P - 2]	4 M)
無水エタノール	バランス
	6 5 M

液化石油ガス (3 kg / cd G , 20℃) 35 部

この組成物を毛襞にスプレー塗布して使用する とき、毛髪に対して使れたセット保持力を与え、 里に、毛髪に優れた光沢と艶、およびなめらかな 感触を与えた。また、このヘアオイル組成物の塗 布使用と洗髪を繰り返した場合、べとつき、蓄積 等による進和感等の悪い影響は出なかった。

<処方例4>

次のリンス組成物を期製した。

塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1. 5%
セタノール	2%
[P-2]	0. 2%
否 料	0. 2%
純 水	バランス
	100%

この組成物をリンスに使用するとき、リンス後 の毛襞は容易に櫛通しをすることができ、乾燥後 の毛髪は優れた光沢と艶を行し、なめからな感触 で容易に櫛通しをすることができた。

また、リンスを繰り返しても、べとつき等の悪。 い影響は出なかった。

<処方例5>

次のヘアオイル組成物を凋裂した。

オクタメチルシクロテトラシロキサン	40%
(P-2)	8%

バランス 無水エタノール 100%

- 44 -

<処方例7>

処方例6と同様に操作して、ヘアスプレー組成 物を調製した。

希积原液

(P-6)	2 AP
無水エタノール	パランス
	70部

被化石油ガス (3kg/cdG, 20℃)

この組成物を毛髪にスプレー塗布して使用する とき、処方例6と同様の優れた結果が得られた。

<処方例8>

処方例6と同様に操作して、フォーム状エアゾ ール組成物を調製した。

希积原液

		88部
純	水	パランス
ポリ	ナキシエチレンセチルエーテル(2E0)	0.1部
ポリン	ナキシエチレンセチルエーテル (10E0)	0.3部
ユカ	フォーマーAM-75R205S(脚端収録)	2部
Lb.	- 4 」 2部	

被化石油ガス (3kg/cdG, 20℃)

12部

この組成物を毛襞に盤布して使用するとき、処 方例6と同様の優れた結果が得られた。

「ユカフォーマー A M - 7 5 R 2 0 5 S J は、 三菱油化㈱より販売のカルボキンペタイン型両性 ポリマーである。

<処方例9>

次のセットローション制成物を調製した。

fP - 7J

3 %

純 水

60%

無水エタノール

バランス

100%

この組成物を毛襞にスプレー塗布して使用する とき、処方例6と同様の優れた結果が得られた。

出願人代理人 佐 藤 一 雄

- 47 -